ÜBER

SULFOPHENYLAMIDOESSIGSÄURE

UND

PHENYLIMIDOESSIGSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

GEORG ZWANZIGER

AUS

LOHR A. M.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1885.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München ausgeführt und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *W. von Miller* für das meiner Arbeit stets in reichstem Maasse entgegengebrachte Interesse und für das mir gezeigte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Dr. *J. Plöchl*, Privatdozent an der königlichen technischen Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung und für die mir ertheilten werthvollen Rathschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Da schon *Liebig*[1]) und später *Bopp* und Andere durch Schmelzen der Eiweisskörper mit Kalihydrat Tyrosin gewonnen hatten, gingen *Erlenmeyer* und *Lipp*[2]) bei der Synthese dieses Körpers zuerst von der Parasulfopenylamidoproprionsäure aus, indem sie versuchten, diese nach der Methode von *Düsart, Kekulé, Würtz* in Tyrosin überzuführen. Wenn es *Erlenmeyer* und *Lipp* nun auch nicht gelang, das Parasulfophenylalanin auf diese Weise glatt in Tyrosin umzuwandeln, da es sich als zu schwierig erwies, das Sulfoxyl durch Hydroxyl zu ersetzen, ohne dass die Seitenkette zugleich oxydirt wurde, trat bei geeigneter Leitung der Kalischmelze Tyrosin doch in deutlich nachweisbaren Mengen dabei auf.

Ich wollte nun versuchen, ob es nicht möglich sei, durch Schmelzen der Parasulfophenylamidoessigsäure mit Kalihydrat zu einem niederen Homologen des Tyrosins zu gelangen; jedenfalls wollte ich die bisher nicht bekannten Sulfonsäuren des Phenylglycocolls darstellen und ihre Eigenschaften und Salze untersuchen.

Ueber die Gewinnung des zu meinen Versuchen nöthigen Ausgangsmaterials, der Phenylamidoessigsäure, lagen 3 Angaben vor:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 57. 127.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219. 162.

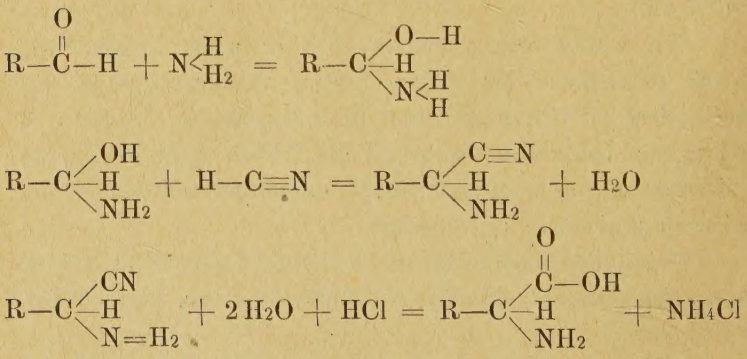
O. Stöckenius[1]) stellte dieselbe durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit dem dreifachen Gewichte wässerigen Ammoniaks auf 100—110° und Befreien von dem gebildeten Bromammonium durch Waschen mit kaltem Wasser dar.

Ferd. Tiemann[2]) erhielt Phenylamidoessigsäure nach einer von ihm angebrachten Modification des *Strecker*'schen Alaninbildungsprocesses, indem er zuerst aus Aldehyd und Blausäure das Aldehydcyanhydrin erzeugte, das er dann durch Digestion mit Ammoniak in das Amidocyanid überführte, aus welchem er dann durch Verseifen die Carbonsäure darstellte.

Strecker hatte umgekehrt zuerst Ammoniak und Aldehyd auf einander einwirken lassen, das gebildete Aldehydammoniak, dann durch Blausäure in das Amidocyanid übergeführt und aus diesem durch Verseifen die Amidocarbonsäure erhalten.

Nachstehende Gleichungen mögen die Bildung der Amidocarbonsäuren nach den beiden Verfahren veranschaulichen:

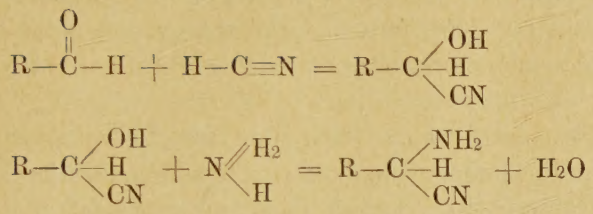
I. Nach *A. Strecker*



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI. 2. 2002.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 383.

II. Nach *F. Tiemann*



Auf eine dritte Art stellte *J. Plöchl*[1]) die Phenylamidoessigsäure dar durch Eintragen von Hydrobenzamid in Blausäure, Behandeln des gebildeten doppeltsalzsauren Diimidodinitrils mit concentrirter Salzsäure und Zersetzen der erhaltenen salzsauren Phenylamidoessigsäure mittelst Ammoniaks.

Darstellung von Phenylglycocoll.

Bei der Darstellung der Phenylamidoessigsäure verfuhr ich zuerst nach der von *F. Tiemann*[2]) angegebenen Methode, indem ich 214 gr, durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium gereinigten, getrockneten und nochmals fractionirten Benzaldehyd mit einem geringen Ueberschuss über die berechnete Menge absoluter Blausäure (berechnet 54,5 gr verwendet 57 gr) in Röhren einschloss und im Wasserbade erst auf 60°, dann auf 70° und schliesslich zum Kochen erhitzte, bis keine Verminderung des von Zeit zu Zeit gemessenen Volumens mehr eintrat und herausgenommene Proben sich klar in concentrirter Salzsäure auflösten, ein Beweis, dass kein unveränderter Benzaldehyd mehr zugegen war.

Den beim Oeffnen der Röhren entstandenen Verlust an Blausäure ersetzte ich jedesmal durch Nachgiessen kleiner

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 2118.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 383.

Mengen dieser Säure. Die Anlagerung derselben an den Benzaldehyd ging ziemlich langsam vor sich und erst nachdem ich acht Tage lang je zehn Stunden erhitzt hatte, zeigte es sich, dass die Ueberführung des Benzaldehyds in das Cyanhydrin eine vollständige war.

Bei dieser Addition von Blausäure und Benzaldehyd konnte ich eine Volumabnahme von circa 8% constatiren.

Den Inhalt der Röhren goss ich nun in flache Schalen, liess diese zur Verdunstung der überschüssigen Blausäure einen Tag unter dem Abdampfzuge stehen und erwärmte schliesslich ganz gelinde.

204 gr des so erhaltenen Benzaldehydcyanhydrins schloss ich nun mit genau der berechneten Menge, nämlich mit 260 gr alkoholischem Ammoniak, das ich durch Sättigen von absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas bei 0° dargestellt und dessen Gehalt an Alkali ich durch Titration ermittelt hatte, in eine Flasche ein und erhitzte diese im Wasserbade 6 Stunden lang auf 70—80°. Die Flüssigkeit zeigte nach dieser Zeit eine tiefbraune Färbung und roch nach Ammoniak und Blausäure.

Nach *Tiemann*'s Beobachtungen bildet sich bei der Behandlung des Oxynitrils mit Ammoniak ausschliesslich nur Amidonitril, entsprechend folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ C\equiv N \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ HC-NH_2 \\ | \\ C\equiv N \end{array} + H_2O$$

Erlenmeyer und *Lipp*[1]) fanden dagegen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxyproprionnitril und Phenyloxyproprionnitril neben dem Amidonitril auch Imidonitril entstanden war, respective, dass die Amidonitrile zum Theil eine Zersetzung in Ammoniak und Imidonitril erlitten hatten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219. 191.

Um zu untersuchen, ob sich etwa auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehydcyanhydrin die Imidoverbindung $(C_6H_5-CH-CN)_2NH$ gebildet hatte, stellte ich nach Abdestillirung des Alkohols einen kleinen Theil des Reaktionsproduktes (20 gr) bei Seite; die Hauptmasse desselben liess ich dagegen mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure einen Tag stehen und erhitzte hierauf 4 Stunden lang auf dem Sandbade zum Kochen, um das gebildete Benzaldehydamidocyanid im Sinne nachstehender Gleichung in salzsaure Phenylamidoessigsäure überzuführen:

$$H-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH_2 + 2H_2O + 2HCl = H-\underset{\displaystyle O=C-OH}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH_2\overset{H}{\underset{Cl}{}} + NH_4Cl.$$

Nach dem Kochen der braunen Lösung mit concentrirter Salzsäure schied sich bei kurzem Stehen am Boden eine grosse Menge eines braunen Harzes aus, von dem ich abgoss. Die abgegossene Flüssigkeit dampfte ich auf dem Wasserbade ein, wobei sich wieder eine beträchtliche Menge Harz ausschied, so dass ich bei weiterem Eindampfen eine äusserst zähe Masse erhielt, die ich so lange rührte, bis sie vollkommen trocken war und nicht mehr nach Salzsäure roch. Den Rückstand nahm ich hierauf mit Wasser unter geringem Erwärmen auf dem Wasserbade auf, filtrirte von dem zurückbleibenden Harze, das ich mit der schon vorhin erhaltenen grösseren Menge vereinigte, ab und versetzte das Filtrat, welches die salzsaure Phenylamidoessigsäure enthalten musste, vorsichtig mit Ammoniak, um daraus die freie Amidosäure zu fällen. Zuerst schied sich bei Zusatz von etwas Ammoniak eine nicht beträchtliche Menge Harz aus, nach dessen Entfernung ein weiterer Zusatz von Ammoniak die Fällung von Phenylglycocoll bewirkte, das aber leider noch etwas gelb gefärbt war. Dasselbe wurde auf

einem Saugfilter gesammelt, mit Wasser so lange gewaschen, bis jegliche Reaction auf Chlor im Waschwasser verschwunden war, und dann zur weiteren Reinigung und namentlich zur Beseitigung der gelben Farbe wiederholt vor dem Rückflusskühler mit Alkohol erhitzt. Die gelbe Färbung konnte aber hiedurch, obwohl der Alkohol sich braun färbte und etwas von der Verunreinigung aufnahm, nicht zum Verschwinden gebracht werden, weshalb ich die Amidosäure nochmals in verdünnter Salzsäure löste, die entstandene gelbe Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbte und aus dem farblosen Filtrate durch Uebersättigen mit Ammoniak schön weisse Phenylamidoessigsäure fällte, die ich nach dem Absaugen durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Chlorammonium befreite. Aus dem Filtrate der Hauptfällung durch Ammoniak gewann ich durch theilweises Eindampfen noch etwas Amidosäure, die in dem überschüssig zugesetzten Ammoniak gelöst geblieben war und die ebenfalls durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde.

Die auf solche Weise erhaltene Phenylamidoessigsäure gab nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2012 gr Substanz gaben 0,4681 gr CO_2 und 0,1121 gr H_2O.

II. 0,2501 gr Substanz gaben 0,5821 gr CO_2 und 0,1346 gr H_2O.

III. 0,1302 gr Substanz gaben 10,8 ccm feuchten N bei 20° C und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_5-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	63,57	63,45	63,47
H	5,96	6,19	5,98
N	9,27	9,11	—
O	21,19	—	—

Die Eigenschaften der so gewonnenen Phenylamidoessigsäure stimmten mit den von *Tiemann* und *J. Plöchl* beobachteten ganz überein. Sie löste sich äusserst wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser, aus welcher Lösung sie in kleinen Prismen krystallisirte. In Alkohol war sie, ebenso wie in Aether vollständig unlöslich. Was die Schmelzbarkeit des Phenylglycocolls anlangt, so kann ich in dieser Hinsicht nur die Angaben von *J. Plöchl* und *O. Stöckenius*[1]) bestätigen. Ich konnte nämlich weder durch langsames noch schnelles Erhitzen die Säure im Capillarrohre zum Schmelzen bringen, da diese schon vorher sublimirte, während *F. Tiemann*[2]) angibt, dass sie zwar beim Erhitzen im weiten Proberohre schon vor dem Schmelzen sublimire, aber im Capillarrohre bei 256° schmelze.

Die Ausbeute an Phenylamidoessigsäure war nach dieser Methode trotz der sorgfältigsten Arbeit eine äusserst geringe, indem ich aus 204 gr verwendetem Benzaldehydcyanhydrin nur circa 45 gr der Amidosäure erhielt.

Diese schlechte Ausbeute liess sich durch das Auftreten der oben erwähnten grossen Harzmengen erklären, die ich nach dem Erhitzen des Benzaldehydcyanhydrins mit alkoholischem Ammoniak und Kochen des erhaltenen Produktes mit Salzsäure erhalten hatte.

Als ich dieses braune Harz mit Wasser auskochte, bemerkte ich, dass nach dem Abkühlen, ja selbst wenn das Wasser noch ziemlich heiss war, Flöckchen eines weissen Körpers darin suspendirt waren. Ich wiederholte das Auskochen oftmals und dampfte die jeweiligen Auskochwasser auf dem Wasserbade unter Umrühren der sich zuletzt bildenden harzigen Ausscheidung ein, wobei immer der Geruch von Salzsäure bemerkbar war. Da sich die Abdampfrückstände beim Behandeln mit Wasser nur in sehr geringem

[1]) B. d. d. chem. Ges. XI, 2002.
[2]) B. d. d. chem. Ges. XIII, 384.

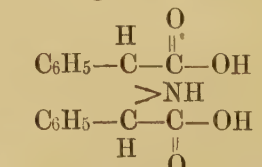
Maasse lösten, kochte ich sie sammt der Hauptmasse des Harzes vor dem Rückflusskühler mit Alkohol aus, wobei ich zuerst eine tiefdunkelbraune Lösung erhielt, indem das ausgeschiedene Harz sich leicht auflöste, während eine hellere, gelblich weisse Substanz zurückblieb. Diese wurde nach dem Abgiessen der braunen Lösung nochmals mit Alkohol ausgekocht, wodurch eine ziemlich beträchtliche Menge davon in Lösung ging, die beim Erkalten zu einem dicken, rein weissen Krystallbrei erstarrte. Ich wiederholte diese Operation so oft, bis sich die ganze Menge des Rückstandes in Alkohol gelöst hatte, und bekam so durch Umkrystallisiren aus Weingeist eine sehr ansehnliche Quantität eines schön weissen und gut krystallisirten Körpers, den ich auf Porzellantellern lufttrocken werden liess.

Als ich eine Probe dieses Körpers mit chlorfreiem Aetzkalk erhitzte, die Masse in Wasser und Salpetersäure löste und Silberlösung zufügte, trat kein Niederschlag oder Trübung ein, weshalb die Gegenwart von Chlor ausgeschlossen war.

Eine zweite Probe des weissen Körpers gab beim Erhitzen mit Natronkalk eine starke Ammoniakentwicklung, ein Beweis, dass Stickstoff in demselben enthalten war.

In kaltem Wasser war dieser Körper fast ganz unlöslich, in kochendem löste er sich in geringer Menge, ging aber bei Zusatz von wenig Ammoniak, sowie beim Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium leicht in Solution, was auf die Säurenatur desselben hindeutete.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche sehr gut auf



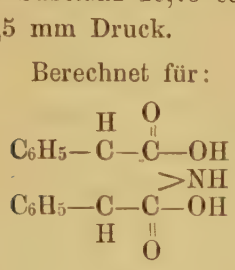
Phenylimidoessigsäure

stimmten und den erhaltenen weissen Körper als solche identifizirten.

Es gaben nämlich:

0,1812 gr Substanz 0,4470 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O.
0,2400 gr Substanz 10,75 ccm feuchten N bei 14,5° C und 715,5 mm Druck.

Berechnet für:

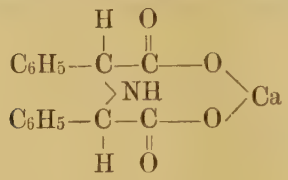


	Berechnet für:	Gefunden:
C	67,36	67,27
H	5,26	5,52
N	4,91	4,96
O	22,46	—

Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Phenylimidoessigsäure wurde zwischen 205° und 206° liegend gefunden.

Sie ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in kochendem Wasser und löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. In Aether ist sie unlöslich. Zur weiteren Identifizirung und Charakteristik der Phenylimidoessigsäure stellte ich noch einige Salze derselben dar.

Calciumsalz der Phenylimidoessigsäure.



Ich erhitzte 2 gr der reinen Säure mit Wasser und kochte längere Zeit mit überschüssigem reinem $CaCO_3$, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirte. Nach dem Filtriren dampfte ich zuerst etwas auf dem Wasserbade ein, und liess dann über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich das Calciumsalz in Form von Häuten und nicht krystallisirt ausschied. Eine kleine Probe des Filtrates mit Alkohol versetzt, gab eine starke Ausscheidung des Calciumsalzes, die sich bei Betrachtung unter dem Mikroskope als sehr fein krystallinisch erwies. Ich fällte daher die ganze Menge des Calciumsalzes durch Zusatz von Alkohol, und trocknete dasselbe nach dem Filtriren zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf 110° verlor das über Schwefelsäure trockene Salz kein Krystallwasser und gab bei einer Metallbestimmung folgendes Resultat:

0,2602 gr Substanz gaben 0,0448 gr CaO,
enthaltend 0,0320 gr Ca.

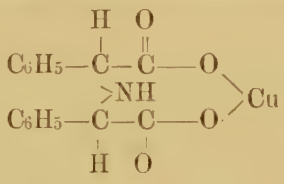
	Berechnet	Gefunden
Ca	12,38%	12,29%

Natriumsalz der Phenylimidoessigsäure.

Zur Darstellung des Natriumsalzes brachte ich zur Imidosäure eine abgewogene Menge reiner Sodalösung, und fügte, als das kohlensaure Natrium noch in geringem Ueber-

schusse war, so lange etwas Imidosäure zu, bis die Lösung neutral reagirte. Ich dampfte nun ein wenig auf dem Wasserbade ein und stellte das Salz dann über Schwefelsäure, doch gelang es mir leider nicht, das Natriumsalz krystallisirt zu erhalten, weshalb ich die Lösung desselben zur Darstellung des Kupfersalzes verwendete.

Kupfersalz der Phenylimidoessigsäure.



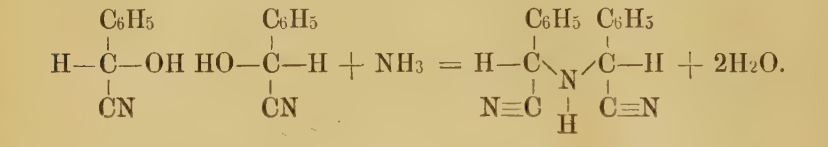
Beim Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit reinem essigsauren Kupfer entstand ein schön blauer Niederschlag, der unter dem Mikroskope als krystallinisch erkannt wurde. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit etwas Wasser krystallisirte ich ihn nochmals aus heissem Wasser um, doch konnten grössere Krystalle des Kupfersalzes leider nicht erhalten werden. Das über Schwefelsäure trockene Salz verlor beim Erhitzen auf 110° kein Krystallwasser und gab bei einer Metallbestimmung folgende Zahlen:

0,1762 gr Substanz gaben beim Glühen 0,0406 gr CuO, enthaltend 0,0324 gr Cu.

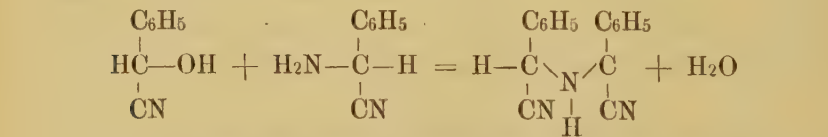
	Berechnet	Gefunden
Cu	18,39%.	18,41%.

Aus der Analyse der erhaltenen weissen Säure und der Untersuchung ihrer Salze ging somit hervor, dass beim Behandeln des aus Benzaldehydcyanhydrin und alkoholischem Ammoniak erhaltenen Produktes mit Salzsäure neben Phenylglycocoll auch Phenylimidoessigsäure entstanden war.

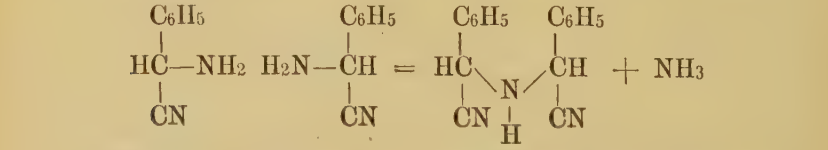
Es mussten also, vielleicht weil nur genau die berechnete Menge von Ammoniak zugegen war, auch 2 Moleküle Benzaldehydcyanhydrin mit einem Ammoniak unter Austritt von 2 Wasser zu einem Imidonitril zusammen getreten sein, das dann beim Kochen mit Salzsäure zur Imidosäure verseift worden war, wie dies nachstehende Formelgleichungen versinnlichen mögen:



Die Bildung des Imidonitrils könnte man sich aber auch durch Einwirkung eines Moleküls Amidonitril auf ein Molekül des Oxynitrils in nachfolgender Weise entstanden denken:



Oder man könnte auch annehmen, dass zwei Moleküle Amidonitril unter Austritt von Ammoniak sich zu Imidonitril vereinigten.

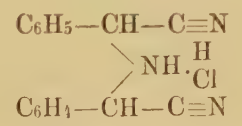


Es wäre interessant gewesen, dieses Imidonitril oder dessen salzsaures Salz zu isoliren und zu untersuchen, und ich verwendete zu diesem Zwecke die oben erwähnten, bei Seite gesetzten 20 gr des Einwirkungsproduktes von Benz-

aldehydcyanhydrin und alkoholischem Ammoniak. Diese hatten bei längerem Stehen eine beträchtliche Menge Harz ausgeschieden und rochen stark nach Bittermandelöl und Blausäure. Ich rührte diese Masse zur Entfernung des Amidonitrils so lange in einer Reibschale mit zehnprozentiger Salzsäure, bis nichts mehr in Lösung ging und die Masse ganz fest war. Dann schüttelte ich diese mit absolutem Aether aus, wobei ich eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit bekam, während das Harz fast vollständig ungelöst blieb. Nachdem ich die ätherische Lösung, um auch die geringsten Spuren Wasser ferne zu halten, nochmals mit Chlorcalcium getrocknet hatte, leitete ich in dieselbe trockenes Salzsäuregas ein, wodurch ein schön krystallinischer, gelblichweisser Niederschlag, der das salzsaure Salz des Imidonitrils sein musste, entstand. Ich löste den entstandenen Niederschlag nach dem Filtriren in möglichst wenig wasserfreiem Alkohol und fällte mittelst absolutem Aether den Körper in rein weisser und schön krystallinischer Form aus.

Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit trockenem Aether und Trocknen über Schwefelsäure analysirte ich den Körper und fand, dass er

Salzsaures Phenylimidacetnitril



war.

Die Analyse hatte nämlich folgende Resultate ergeben:

I. 0,1037 gr Substanz gaben 0,2565 gr CO_2 und 0,0487 gr H_2O.

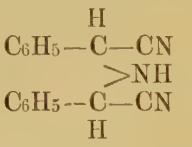
II. 0,0952 gr Substanz gaben 12,8 cbcm feuchten N bei 19° C. und 718 mm Druck.

III. 0,1492 gr Substanz gaben 0,0748 gr AgCl.

	Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_3Cl$	Gefunden:
C	67,61	67,46
H	4,93	5,21
N	14,78	14,65
Cl	12,67	12,40

Wenn man das salzsaure Imidonitril im Proberohre erhitzt, schmilzt es unter Abgabe von Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit. In absolutem Aether ist es vollkommen unlöslich; löslich dagegen in kaltem Alkohol, und noch leichter in heissem, aus dem es umkrystallisirt werden kann. Von Wasser wird es sofort in seine Componenten, das freie Imidonitril einerseits, und Salzsäure andrerseits zersetzt.

Phenylimidacetnitril



wurde aus dem salzsauren Salze abgeschieden und stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, von dem wegen Mangel an Material jedoch nur eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht werden konnte.

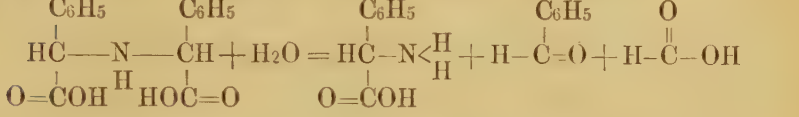
Es gaben hiebei:

0,1282 gr Substanz 0,3648 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden:
C	77,73	77,48
H	5,26	5,28

Das Auftreten so grosser Harzmengen bei der Behandlung von Benzaldehydcyanhydrin mit alkoholischem Am-

moniak und Kochen mit Salzsäure rührt jedenfalls von Benzaldehyd her, welcher aus dem Imidonitril neben der salzsauren Verbindung der Phenylamidoessigsäure unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure abgespalten wird:



Ohne Zweifel findet beim Erhitzen des Imidonitrils mit Säure eine Zersetzung desselben in gleicher Weise statt, wie dies *Erlenmeyer* und *Sigel* [1]) beim Caprilimidonitril nachgewiesen haben.

Darstellung von Phenylamidoessigsäure aus Hydrobenzamid, Blausäure und Salzsäure.

Da ich nach der *Tiemann*'schen Methode aus Benzaldehydcyanhydrin und alkoholischem Ammoniak und Verseifen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure eine so schlechte Ausbeute an Phenylglycocoll erhalten hatte, versuchte ich die Darstellung desselben auf eine zweite, von *J. Plöchl* [2]) angegebene Art.

Das als Ausgangsprodukt nöthige Hydrobenzamid gewann ich durch längeres Stehenlassen von reinem Benzaldehyd mit concentrirtem wässrigem Ammoniak und Auswaschen des entstandenen Kuchens mit Wasser und kaltem Alkohol. Das sorgfältig über Schwefelsäure getrocknete Hydrobenzamid zeigte dann den Schmelzpunkt 109° C.

Zur Darstellung der Phenylamidoessigsäure trug ich 70 gr trockenes Hydrobenzamid (1 Molekulargewicht) allmählich in 18 gr absolute Blausäure (2 Molekulargewichte)

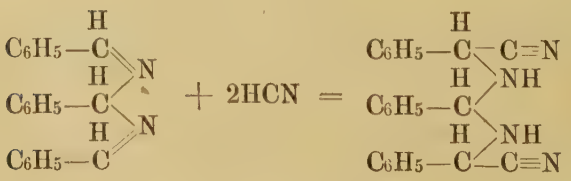
---

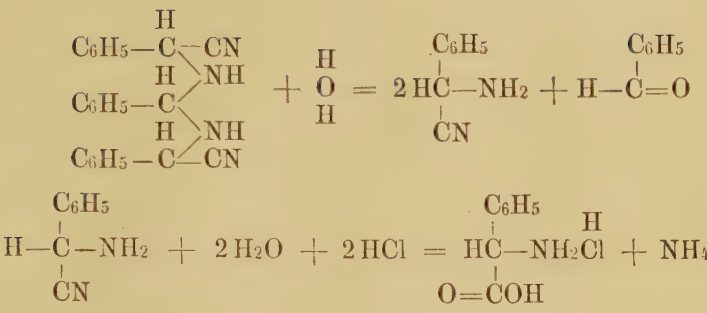
[1]) Ann. Chem. Pharm. 177. 102.

[2]) B. d. d. chem. Ges. XIII 2118.

ein, die durch Eis gut gekühlt war. Das entstandene dicke Oel goss ich, da es sich beim Stehen bräunt und verschmiert, sofort in Eiswasser, das ich öfters erneuerte, und rührte von Zeit zu Zeit um. Nach längerem Stehen erstarrte das Oel zu einem festen krystallinischen Kuchen, von dem ich das Wasser sorgfältig abgoss, und den ich, nach dem Zerkleinern, mit concentrirter Salzsäure behandelte, wobei eine sehr starke Erwärmung zu constatiren war. Nachdem ich einen Tag mit Salzsäure hatte stehen lassen, verdünnte ich mit Wasser, destillirte den zurückgebildeten Benzaldehyd mit Wasserdampf ab und kochte dann längere Zeit, um das gebildete salzsaure Amidonitril in Phenylamidoessigsäure überzuführen. Ich dampfte dann zur Verjagung der überschüssigen HCl auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nahm mit Wasser auf, und fällte aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak die Amidosäure fraktionirt aus. Die hübsch krystallisirte und bereits sehr schön weisse Säure brachte ich auf ein Saugfilter, befreite sie durch Waschen mit Wasser von Salmiak, und wusch sie schliesslich noch mit etwas Alkohol nach. Ich bekam auf diese Weise aus 70 gr Hydrobenzamid statt 70,93 gr Phenylamidoessigsäure 58,50 gr dieser Säure, was 82,47% der theoretischen Ausbeute beträgt. Der zurückgewonnene Benzaldehyd wog 20 gr statt 24,89 gr und betrug somit 80,34% der theoretischen Menge.

Die Entstehung des Phenylglycocolls nach dieser Methode mag durch folgende Formelgleichungen versinnlicht werden:





Es war somit das Hydrobenzamid unter Aufnahme von 2 Molekülen Blausäure glatt in das entsprechende Diimidodinitril übergegangen, dessen doppeltsalzsaure Verbindung mit Wasser in 1 Molekül Benzaldehyd und 2 Moleküle salzsaures Amidonitril zerfiel, welch letzteres beim Kochen zur Amidosäure verseift worden war.

Sulfurirung der Phenylamidoessigsäure.

Zu einem Vorversuche löste ich 5 gr Phenylglycocoll in der dreifachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf und fügte zu dieser Lösung 7 gr Pyroschwefelsäure. Ich erwärmte dann 1 Stunde im Wasserbade, goss die Flüssigkeit in viel Wasser, und trug in der Wärme so lange reines geschlämmtes Bleicarbonat ein, bis die Lösung nicht mehr auf Tropäolinpapier reagirte und sich etwas Blei in Lösung befand. Dieses wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen des gebildeten Bleisulfats durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich schon nach kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weissen, blätterig krystallinischen Körpers ausschied, der ganz den Eindruck von unverändertem Phenylglycocoll machte. Bei weiterer Eindampfung des Filtrates

erhielt ich noch andere Ausscheidungen, die in jeder Hinsicht mit der ersten vollkommen übereinstimmten.

Eine Probe dieses Körpers auf Platinblech zur Prüfung auf die Gegenwart von Schwefel mit Salpeter und kohlensaurem Natrium geschmolzen, gab, nach dem Ansäuern, mit Chlorbarium keinen Niederschlag, ein Beweis, dass kein Schwefel vorhanden war.

Der Körper löste sich sehr schwer in kaltem Wasser, ein wenig leichter in heissem, ging aber beim Behandeln mit Salzsäure oder Ammoniak sehr leicht in Lösung. Die salzsaure Lösung gab beim Uebersättigen mit Natriumacetat eine Ausscheidung, was ebenso wie die Thatsache, dass sich aus der ammoniakalischen Lösung die gelöste Säure beim Verdunsten des Ammoniaks wieder ausschied, die Anwesenheit von unveränderter Phenylamidoessigsäure sehr wahrscheinlich machte. Durch die Resultate der angestellten Analyse wurde dieselbe endlich als sicher bewiesen. Es gaben nämlich:

0,2906 gr Substanz 0,6776 gr CO^2 und 0,1587 gr H^2O.
0,2369 gr Substanz 21,0 cbcm feuchten N bei 19° C. und 714 mm Druck.

Berechnet für:

		Gefunden:
C	63,57	63,59
H	5,96	6,06
N	9,27	9,60
O	21,19	—

Da unter den gegebenen Bedingungen eine Sulfurirung des Phenylglycocolls nicht erfolgt war, änderte ich dieselben bei einem neuen Versuche in der Weise ab, dass ich feste krystallisirte Nordhäuser Schwefelsäure anwandte, und im Paraffinbade auf etwas höhere Temperatur erhitzte. Ich

löste diesesmal 20 gr der Amidosäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade in der zweifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, trug in diese Lösung 26 gr krystallisirte Nordhäuser Schwefelsäure (berechnet 23,6 gr) ein, und erhitzte eine Stunde lang auf 115—120°. Eine kleine Probe des Reactionsproduktes schied, in Wasser gegossen, beim Uebersättigen mit Natriumacetat keinen Niederschlag mehr aus, weshalb ich nun die ganze Masse in viel Wasser eintrug und in der Wärme so lange mit Bleicarbonat versetzte, bis sich etwas Blei in Lösung befand. Das Bleisulfat wurde abfiltrirt, ausgewaschen, aus dem Filtrate das gelöste Blei als Schwefelverbindung abgeschieden, und die Lösung nach Filtration des Schwefelbleis auf dem Wasserbade um circa $^2/_3$ ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten schied sich aus dieser Lösung eine beträchtliche Menge eines weissen, in Nadeln krystallisirten Körpers aus, den ich absaugte und dann an der Luft und über Schwefelsäure trocknete. Die Mutterlauge der ersten Ausscheidung gab bei weiterem Eindampfen fortwährend neue Mengen dieses Körpers, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol gereinigt wurden. Eine Verschiedenheit in der Krystallform konnte bei mikroskopischer Betrachtung der einzelnen Ausscheidungen nicht beobachtet werden. Sie bestanden alle aus feinen Nädelchen, die zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt waren.

Auch die letzten, stark braun gefärbten Theile der Mutterlauge gaben keine anders krystallisirten Ausscheidungen, wurden bei weiterem Eindampfen fest und hinterliessen keinen Syrup, wie dies nach den Beobachtungen von *Erlenmeyer* und *Lipp*[1]) bei den Sulfurirungsproducten der homologen Phenylamidopropionsäure der Fall ist. Nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219. 161.

den Untersuchungen von *R. Flessa*[1]) besteht dieser bei der Sulfurirung von Phenylalanin erhaltene braune Syrup aus Orthosulfophenylamidopropionsäure, die in untergeordnetem Maasse neben der sich zuerst ausscheidenden Parasäure entsteht.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des bei der Sulfurirung des Phenylglycocolls mit Nordhäuser Schwefelsäure erhaltenen weissen Körpers machte ich sowohl von der ersten als von der letzten Ausscheidung, die ich durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol gereinigt hatte, eine Elementaranalyse, eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung. Letztere führte ich nach der von *Carius* angegebenen Methode aus, indem ich die Substanz in der zwanzigfachen Menge Salpetersäure 1,2 löste, mit Natriumcarbonat übersättigte, und nach dem Eindampfen mit der $1^1/_2$fachen Substanzmenge Soda so lange im Silbertiegel erhitzte, bis die Schmelze vollständig weiss war. Diese wurde dann mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure übersättigt und der oxydirte Schwefel als $BaSO_4$ gefällt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

I. Ausscheidung.

0,3545 gr Substanz gaben 0,5379 gr CO_2 und 0,1302 gr Wasser.

0,4519 gr Substanz gaben 24,4 cbcm feuchten N bei 15° C. und 714 mm Druck.

0,4202 gr Substanz gaben 0,4262 gr $BaSO_4$.

Letzte Ausscheidung.

0,3039 gr Substanz gaben 0,4621 gr CO_2 und 0,1108 gr Wasser.

0,3637 gr Substanz gaben 0,3632 gr $BaSO_4$

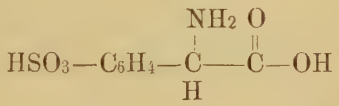
0,3994 gr „ „ „ 21,8 cbcm feuchten N bei 16° C. und 718 mm Druck.

[1]) Inaugural-Dissertation der Universität Zürich 1883.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_8H_9NSO_5$	I. Ausscheidung.	Letzte Aussch.
C	41,55	41,38	41,47
H	3,89	4,08	4,05
N	6,06	5,95	6,21
S	13,85	13,93	13,71
O	34,63	—	—

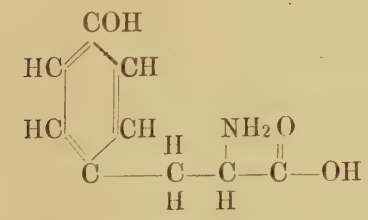
Durch die Analyse wurde somit bewiesen, dass sowohl die erste als die letzte Ausscheidung des erhaltenen Körpers aus

Monosulfophenylamidoessigsäure

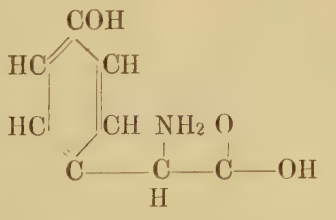


bestand, und es blieb jetzt nur übrig, die Stellung des Sulfoxyls im Benzolkerne zu ermitteln.

War dieses in der Parastellung zur Seitenkette befindlich, so hielt ich es für möglich, durch vorsichtiges Schmelzen des von mir dargestellten Sulfophenylglycocolls mit Aetzkali die Sulfoxyl- durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, ohne dass eine Oxydation der Seitenkette eintrat, und so zu einem niederen Homologen des Tyrosins zu gelangen.



Parahydroxyphenyl-α-amidopropionsäure, Tyrosin.



Parahydroxyphenyl-α-amidoessigsäure.

Zur Ausführung des Versuches brachte ich 15 gr festes Aetzkali mit etwas Wasser bei kleiner Flamme im Silbertiegel zum Schmelzen, trug allmählich unter Umrühren 5 gr Sulfonsäure ein und leitete die Schmelze circa 1 Stunde lang so, dass nur sehr wenig Ammoniak entwich. Dann unterbrach ich den Schmelzprozess und brachte eine kleine Probe des Produktes mit Schwefelsäure zusammen. Es entwickelten sich hiebei nur äusserst geringe Mengen schweflige Säure, so dass also nur ein sehr kleiner Theil des Sulfoxyls herausgenommen sein konnte, und die weitere Untersuchung der Schmelze ergab, dass die Sulfophenylamidoessigsäure unverändert vorlag.

Ein zweiter Versuch, bei dem ich eine grössere Menge Aetzkali anwandte und ein wenig höher erhitzte, lieferte leider das gleiche ungünstige Resultat.

Bei schwachem Erhitzen blieb die angewandte Sulfonsäure unverändert, während bei starkem Erhitzen wohl das Sulfoxyl ersetzt, aber auch die Seitenkette oxydirt wurde und es gelang mir nicht, ersteres herauszunehmen und die Seitenkette doch dabei intakt zu erhalten.

Untersuchung der Stellung der Sulfoxylgruppe im Benzolkern.

Um die Stellung der Sulfoxylgruppe im Benzolkern zu ermitteln, wurden 10 gr der ersten Ausscheidung an Sulfonsäure allmählich in die dreifache Menge Aetzkali, das ich mit etwas Wasser im Silbertiegel geschmolzen hatte, unter stetem Umrühren eingetragen und die Masse, welche sich stark aufblähte, so lange erhitzt, bis die starke Ammoniakentwicklung aufhörte, was nach halbstündigem Erhitzen eintrat. Eine Probe der deutlich nach Phenol riechenden Schmelze gab beim Uebersättigen mit Schwefelsäure eine sehr starke Entwicklung von schwefliger Säure, die so-

wohl mittelst des Geruches als auch durch Bläuung eines mit Kaliumjodat und Stärkekleister getränkten Papieres nachgewiesen wurde.

Als ich eine weitere kleine Probe der Schmelze mit Essigsäure übersättigte, trat keine Ausscheidung ein, weshalb die Gegenwart von etwa zurückgebildeter Phenylamidoessigsäure ausgeschlossen war.

Ich löste nun die ganze Schmelze nach dem Erkalten in Wasser, übersättigte mit verdünnter Schwefelsäure, und schüttelte nach Verjagung der grossen Mengen schwefliger Säure die Lösung wiederholt mit Aether aus.

In dem ätherischen Auszuge befreite ich die vorhandene Säure durch überschüssiges Natriumcarbonat von dem gebildeten Phenol, trennte beide Schichten in der Scheidebürette, und zog die Salzlösung noch einigemale mit Aether aus, um die letzten Mengen von Phenol wegzunehmen. Dann übersättigte ich die Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure, extrahirte mehrmals mit Aether und erhielt nach Abdestillirung desselben als Rückstand eine Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ausschliesslich farblose, rechtwinklig begrenzte tafelförmige Prismen bildete, die mit der Krystallform von Paraoxybenzoesäure in keiner Weise übereinstimmten.

Da die wässerige Lösung der Säure mit Eisenchlorid keinerlei Färbung gab, war die Gegenwart von Orthooxybenzoesäure, Salicylsäure, ausgeschlossen.

Beim Trocknen bei 100° verlor die über Schwefelsäure vollständig trockene Substanz kein Wasser und konnte also nicht Paraoxybenzoesäure sein, da diese bei 100° ein Molekül Krystallwasser abgibt. Es musste also hier

Metaoxybenzoesäure

vorliegen, was durch den bei 199–200° liegenden Schmelzpunkt der reinen, bei 100° getrockneten Säure noch bestätigt wurde.

Analysen der Säure gaben Zahlen, welche mit den für Oxybenzoesäure berechneten Werthen sehr gut übereinstimmten.

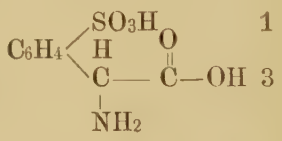
I. 0,2600 gr Substanz gaben 0,5822 gr CO_2 und 0,1082 gr H_2O.

II. 0,4213 gr Substanz gaben 0,9399 gr CO_2 und 0,1702 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_6H_4<^{OH}_{C(=O)-OH}$	Gefunden: I.	II.
C	60,87	61,07	60,84
H	4,36	4,62	4,48
O	28,77	—	—

Durch das Entstehen von Metaoxybenzoesäure bei der Kalischmelze war somit nachgewiesen, dass die Hauptmasse der erhaltenen Sulfonsäure

Metasulfophenylamidoessigsäure

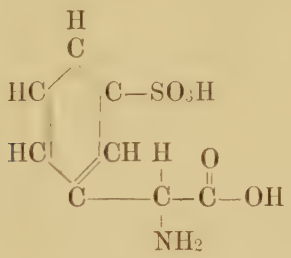


war. Um zu sehen, ob neben dieser noch eine andere Sulfonsäure bei der Sulfurirung entstanden war, unterwarf ich auch die letzten Ausscheidungen von Sulfonsäure der Schmelze mit Aetzkali und verfuhr dabei, wie dies für die erste Kalischmelze oben angegeben wurde. Die Schmelze übersättigte ich nach dem Lösen in Wasser wieder mit verdünnter Schwefelsäure, extrahirte mit Aether, trennte im Auszuge die Säure von dem vorhandenen Phenol mit überschüssigem Natriumcarbonat und zog nach Entfernung der ätherischen Phenollösung, nochmaliges Ausziehen der Salz-

lösung mit Aether und Uebersättigung derselben mit Schwefelsäure die Säure mit Aether aus. Nach Verjagung des Aethers blieb aber auch diesmal eine Säure zurück, die ganz die Krystallformen der vorhin erhaltenen zeigte, mit Eisenchlorid auch keinerlei Färbung gab und nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser verlor, und also nur Metaoxybenzoesäure sein konnte.

Durch das alleinige Auftreten von Metaoxybenzoesäure war somit bewiesen, das bei der Sulfurirung von Phenylglycocoll mit fester krystallisirter Nordhäuser Schwefelsäure ausschliesslich

Metasulfophenylamidoessigsäure



entstanden war.

Um zu untersuchen, ob unter geänderten Bedingungen, vielleicht bei längerem Erhitzen, bei der Sulfurirung des Phenylglycocolls auch wieder ausschliesslich Metasulfonsäure entsteht, und um eine grössere Menge dieser Säure zur weiteren Untersuchung zu erhalten, löste ich 32 gr Phenylamidoessigsäure in der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf, und erhitzte mit 42 gr fester Nordhäuser Schwefelsäure (berechnet 37,7 gr) 8 Stunden im Paraffinbade auf 105 bis 110°.

Bei den früheren Versuchen hatte ich immer eine Stunde lang auf 115—120° erhitzt.

Die Verarbeitung des Reactionsproduktes geschah wieder in der schon oben beschriebenen Weise, und auch die Reinigung der einzelnen Ausscheidungen wurde in der gleichen Art durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol vorgenommen. Die einzelnen Krystallisationen bestanden auch diesmal aus feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und zeigten in ihrer Krystallform keine wesentlichen Verschiedenheiten. Ueberhaupt verhielten sich diese Sulfonsäuremengen genau so wie die bei den früheren Sulfurirungen erhaltenen, und die Resultate zweier Kalischmelzen zeigten, dass auch diesmal nur Metasulfonsäure gebildet worden war.

Aus den angestellten Versuchen ging somit hervor, dass bei der Sulfurirung von Phenylglycocoll ausschliesslich

Metasulfophenylamidoessigsäure

entsteht und keine Ortho- oder Paraverbindung, was um so auffallender ist, als beim Sulfuriren sowohl, wie auch beim Nitriren des nächst höheren Homologen, des Phenylalanins hauptsächlich Parasäure und in untergeordnetem Masse Orthosäure entsteht, wie dies *Erlenmeyer* und *Lipp* [1]) nachwiesen.

Aber auch beim Nitriren von Phenylglycocoll wird nur Metanitrophenylamidoessigsäure gebildet, wie aus den Untersuchungen von *J. Plöchl* und *W. Loe* [2]) hervorgeht. Dies ist ebenfalls äusserst merkwürdig, da, wie vorhin bemerkt, das Phenylalanin beim Nitriren fast ausschliesslich Paranitrosäure gibt, und *Radziszewski* [3]) und *Baeyer* [4]) bei der Nitrirung der Phenylessigsäure neben der Orthonitrosäure auch viel von der Paraverbindung erhielten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219. 209.

[2]) B. d. d. chem. Ges. XVIII. 1179.

[3]) B. d. d. chem. G. III. 648.

[4]) B. d. d. chem. G. XI. 583.

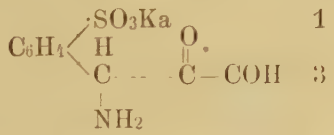
Eigenschaften und Salze der Metasulfophenylamido-essigsäure.

Wie schon oben angegeben, krystallisirt das Metasulfophenylglycocoll in farblosen, stern- oder büschelförmigen Nadeln, die selbst beim Erhitzen bis auf 290° nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten.

In Wasser ist es ziemlich löslich, doch in heissem viel leichter als in kaltem zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. In Aether ist dasselbe vollständig unlöslich und auch in Alkohol löst es sich, selbst in der Siedehitze nur äusserst schwer.

Beim Erhitzen auf dem Platinbleche bläht es sich sehr stark auf und zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Kaliumsalz der Metasulfophenylamidoessigsäure.



Zur Darstellung des Kaliumsalzes trug ich in die heisse Säurelösung so lange reines Kaliumcarbonat ein, bis die Lösung eben neutral reagirte, dampfte etwas auf dem Wasserbade ein und liess dann über Schwefelsäure verdunsten. Leider hinterblieb dabei nur eine syrupartige Masse und es gelang mir auf diese Weise nicht, das Salz krystallisirt zu erhalten. Ich löste diesen gummiartigen Rückstand daher noch einmal in Wasser auf und versetzte diese Lösung mit Alkohol, wodurch das Kaliumsalz hübsch krystallinisch ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol trocknete ich das Salz über Schwefel-

säure und erhitzte es dann auf 110°, wobei jedoch kein Gewichtsverlust eintrat, ein Beweis, dass das Kaliumsalz kein Krystallwasser enthielt, was durch die Analyse noch bestätigt wurde.

0,5075 gr Substanz gaben 0,1620 gr Ka_2SO_4.

	Berechnet für: $KSO_3.C_6H_4.CHNH_2COOH$	Gefunden:
Ka	14,49	14,38

Bariumsalz.

$$Ba<\begin{matrix}O_3S—C_6H_4—CHNH_2COOH\\O_3S—C_6H_4—CHNH_2COOH\end{matrix}$$

Eine wässerige Lösung der Sulfonsäure wurde mit überschüssigem aufgeschlämmtem Bariumcarbonat gekocht, das Filtrat auf dem Wasserbade etwas eingeengt und über Schwefelsäure verdunsten lassen. Es schieden sich auch hier keine Krystalle aus, sondern es hinterblieb ein Syrup, der nach dem Lösen in Wasser beim Versetzen mit Alkohol eine krystallinische Fällung des Bariumsalzes gab. Das auf diese Weise erhaltene Salz enthielt kein Krystallwasser und gab bei einer Metallbestimmung folgende Zahlen:

0,3285 gr Substanz gaben 0,1286 gr $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	2295	23,02

Zinksalz.

$$Zn<\begin{matrix}O_3S—C_6H_4—CHNH_2COOH\\O_3S—C_6H_4—CHNH_2COOH\end{matrix}$$

Das metasulfophenylamidoessigsaure Zink bekam ich ebenfalls nach Kochen der Säurelösung mit überschüssigem geschlämmtem Zinkcarbonat nicht direckt durch Verdunsten des Filtrates über Schwefelsäure. Es bildete sich auch hier

ein Syrup, dessen ziemlich verdünnte wässerige Lösung beim Versetzen mit Alkohol eine schön krystallinische Fällung des Zinksalzes gab. Dieses wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, und verlor nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 110° kein Krystallwasser.

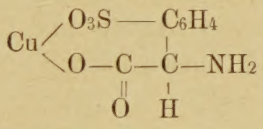
Angestellte Metallbestimmungen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
Zn	12,36	I. 12,45	II. 12,29

Es hatten nämlich dabei gegeben:

I. 0,3915 gr Substanz 0,0608 gr ZnO.
II. 0,3158 „ „ 0,0485 gr ZnO.

Kupfersalz der Metasulfophenylamidoessigsäure.



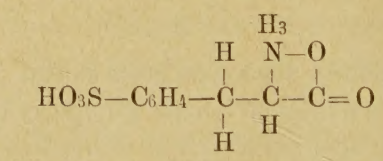
Zur Darstellung des Kupfersalzes kochte ich die Säurelösung mit überschüssigem reinem Kupferoxyd längere Zeit, engte das schön blau gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade ein klein wenig ein und stellte es dann über Schwefelsäure. Das Kupfersalz war das einzige Salz des Metasulfophenylglycocolls, das sich beim Verdunsten seiner Lösung über Sehwefelsäure direkt in schön blau gefärbten, kleinen rhombischen Täfelchen ausschied. Alle übrigen Salze bildeten beim Stehen über Schwefelsäure einen zähen Syrup, wurden erst nach Lösen desselben in Wasser durch Alkohol krystallinisch gefällt und verhielten sich in dieser Hinsicht genau so, wie dies *R. Flessa*[1]) bei den Salzen des Orthosulfophenylalanin fand.

[1]) Inaugural-Dissertation der Universität Zürich 1883.

Das über Schwefelsäure trockene Kupfersalz erlitt selbst beim Erhitzen auf 140° keinen Gewichtsverlust und Metallbestimmungen, bei denen ich das Kupfer sowohl als Oxyd, wie als Sulfür wog, zeigten, dass seine Zusammensetzung von der der übrigen Salze abweicht, indem hier 1 Atom Kupfer auf 1 Molekül Säure kommt.

Bei den anderen Salzen trifft ein Atom eines zweiwerthigen Metalles auf 2 Moleküle Säure, so dass hier nur die beiden Wasserstoffatome der 2 Sulfoxylgruppen durch ein zweiwerthiges Metall ersetzt sind und die Säure nur einbasisch auftritt.

Bei der Sulfophenylamidopropionsäure ist dies bei allen Salzen der Fall und *Erlenmeyer*[1]) und *R. Flessa*[2]) neigen sich hier zu der Ansicht, dass die Carboxylgruppe ihren salzbildenden Charakter verloren und dass eine innere Salzbildung zwischen der Amido- und Carboxylgruppe in folgender Weise stattgefunden habe:



Wäre dies bei dem Metasulfophenylglycocoll der Fall, so wäre nicht leicht einzusehen, wie es kommt, dass bei dem Kupfersalze desselben 1 Atom Kupfer auf 1 Molekül Säure kommt, wie dies die Resultate der Metallbestimmungen ergeben:

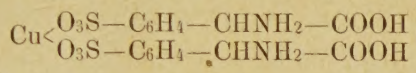
I. 0,3685 gr Substanz gaben 0,0989 gr CuO.
II. 0,3216 gr „ „ 0,0861 gr CuO.
III. 0,3234 gr „ „ 0,0884 gr Cu_2S.

---

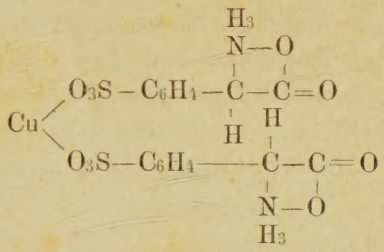
[1]) Ann. Chem. Pharm. 219. 194.
[2]) Inaugural-Dissertation der Universität Zürich 1883.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_8H_7NSO_5Cu$	I.	II.	III.
Cu	21,57	21,40	21,35	21,79.

Käme dem Kupfersalze die Formel:

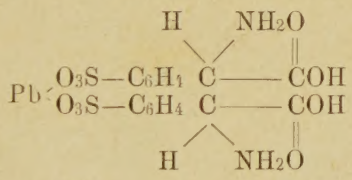


oder eventuell



zu, so müsste es 12,04% Kupfer enthalten.

Bleisalz des Metasulfophenylglycocolls.



Das Bleisalz stellte ich durch Kochen einer Säurelösung mit überschüssigem geschlämmtem Bleicarbonat, Lösen des beim Verdunsten über Schwefelsäure erhaltenen Gummis in Wasser und Fällen mit Alkohol dar. Das Bleisalz bildete so ein schön krystallinisches weisses Pulver, das beim Erhitzen auf 110° kein Krystallwasser verlor und bei einer Metallbestimmung als Bleisulfat folgendes Ergebniss lieferte: 0,3765 gr Substanz gaben 0,1704 gr $PbSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$(C_8H_8NSO_5)_2Pb$	
Pb	30,97	30,89.

Verhalten der Sulfophenylamidoessigsäure gegen Säuren.

Das Phenylglycocoll für sich bildet mit Säuren gut krystallisirte Salze; durch den Eintritt des Sulfoxyls geht aber diese Eigenschaft, wie dies ja vorauszusehen war, vollständig verloren. Aus einer heiss gesättigten Lösung von Metasulfophenylglycocoll, die mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt war, schieden sich zwar beim Erkalten Krystalle aus, die sich aber nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Aetzkali als salzsäurefrei erwiesen.